

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-187822
 (43)Date of publication of application : 08.07.1994

(51)Int.Cl. H01B 1/06
 C08K 3/10
 C08L 33/14
 C08L 71/02
 G02F 1/15

(21)Application number : 05-133620
 (22)Date of filing : 03.06.1993

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK
 (72)Inventor : TAKEUCHI MASATAKA
 YASHIMA HIDEO
 UEDA MIYUKI
 NOGUCHI JUN

(30)Priority

Priority 04286325 Priority 23.10.1992 Priority country : JP

(54) POLYMERIC SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide polymeric solid electrolyte which has good film strength and high ion conductivity in room temperature by bonding urethane to side chains in comb-type polymer for which oligooxethyl groups are used as the side chains.

CONSTITUTION: Polymeric solid electrolyte containing solid solvent and non- organic salt is formed by polymerizing N-methacryloiloxyethyl- oligooxalkylcarbamate or N-acryloiloxyethyl-oligooxalkylcarbamate or bis-(N- methacryloiloxyethylcarbamil or N-acryloiloxyethylcarbamil)-oligooxalkylene, as expressed by formula, where R1 is a hydrogen or methyl group, R2 is (CH₂)₂ or CH(CH₃)CH₂, R3 is an alkyl group with the number of carbons being 1-10 or CONH(CH₂)₂OCOC(CH₃)=CH₂, and (n) is an integer 1 or greater.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.1995
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 2669299
 [Date of registration] 04.07.1997
 [Number of appeal against examiner's decision of

[rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-187822

(43)公開日 平成6年(1994)7月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 B 1/06	A	7244-5G		
C 08 K 3/10				
C 08 L 33/14	L H U	7921-4 J		
71/02	L Q C	9167-4 J		
G 02 F 1/15	5 0 7	7408-2K		

審査請求 未請求 請求項の数5(全8頁)

(21)出願番号	特願平5-133620	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成5年(1993)6月3日	(72)発明者	武内 正隆 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工 株式会社総合技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-286325	(72)発明者	八島 秀夫 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工 株式会社総合技術研究所内
(32)優先日	平4(1992)10月23日	(72)発明者	植田 みゆき 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工 株式会社総合技術研究所内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 寺田 實
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質

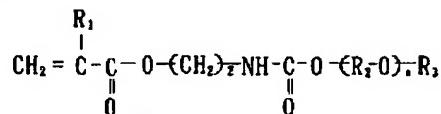
(57)【要約】

【目的】 室温でのイオン伝導度が大きく、自立薄膜形成可能な高分子固体電解質を提供する。

質。なお、有機溶媒を含むことにより、特に優れたイオン伝導度の高分子固体電解質が得られる。

【構成】 一般式

【化3】



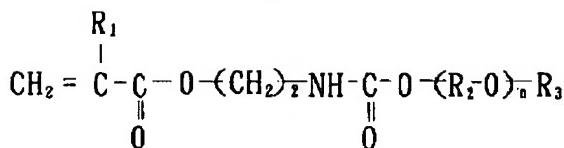
(式中、R₁は水素またはメチル基、R₂は(CH₂)₂、またはCH(CH₃)CH₂、R₃は炭素数が1~10の範囲のアルキル基またはCONH(CH₂)₂OCOCH=CH₂またはCONH(CH₂)₂OCOC(CH₃)=CH₂、nは1以上の整数を示す。)で表されるN-メタクリロイルオキシエチルオリゴオキシアルキルカルバメートまたはN-アクリロイルオキシエチルオリゴオキシアルキルカルバメートまたはN-アクリロイルオキシエチルカルバミルまたはN-アクリロイルオキシエチルカルバミル)オリゴオキシアルキレンを重合してなる固体溶媒と無機塩とを含む高分子固体電解

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I) :



*【化1】

*

(式中、 R_1 は水素またはメチル基、 R_2 は $(\text{CH}_2)_2$ または $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 R_3 は炭素数が1~10の範囲のアルキル基または $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ または $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 n は1以上の整数を示す。) で表されるN-メタクリロイルオキシエチルーオリゴオキシアルキルカルバメートまたはN-アクリロイルオキシエチルーオリゴオキシアルキルカルバメートまたはビス(N-メタクリロイルオキシエチルカルバミルまたはN-アクリロイルオキシエチルカルバミル)ーオリゴオキシアルキレンを重合してなる固体溶媒と無機塩とを含むことを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項2】 固体溶媒が、請求項1記載の一般式(I)の R_1 、 R_2 、 R_3 および n のいずれかが異なる2種以上の化合物の共重合体であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 固体溶媒が、請求項1記載の一般式(I)の R_3 が炭素数1~10の範囲のアルキル基である化合物と R_3 が $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ または $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ である化合物との共重合体であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 無機塩がアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項5】 有機溶媒を含むことを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高分子固体電解質に関し、一次電池、二次電池、エレクトロクロミックディスプレイ等の電気化学的デバイスに用いられる。

【0002】

【従来の技術】 近年、高分子固体電解質は従来の電解質溶液にかわる新しいイオン伝導体として、全固体二次電池、エレクトロクロミックディスプレイ等への応用などの観点から注目されている。

【0003】 ブリティッシュ・ポリマー・ジャーナル(Br. Polym. J.) 第319巻、137頁、19

75年には、ポリエチレンオキサイドと無機アルカリ金属塩との複合物がイオン伝導性を示すことが記載されているが、その室温のイオン伝導性は 10^{-7} S/cm と低く、満足できるものではない。

【0004】 最近、オリゴオキシエチレンを側鎖に導入した樹型高分子が、イオン伝導性を担っているオキシエチレン鎖の熱運動性を高め、イオン伝導性が改良されることが多數報告されている。例えば、ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリィ(J. Phys. Chem.)、第89巻、987頁、1984年にはポリメタクリル酸の側鎖にオリゴオキシエチレンを付加したものにアルカリ金属塩を複合化した例が記載されている。さらに、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティ(J. Am. Chem. Soc.)、第106巻、6854頁、1984年には、オリゴオキシエチレン側鎖を有するポリホスファゼンにアルカリ金属塩を複合化した例が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記に例を示した従来の高分子固体電解質のイオン伝導度は、樹型高分子系でようやく室温で $10^{-6} \sim 10^{-5}\text{ S/cm}$ まで改善されたものの、電解質溶液に比較すると二桁以上低いレベルであり、また、このように比較的イオン伝導度の高い系では、流動性を有しているため、完全な固体としては取扱えず、膜強度や成膜性が悪いという問題点があった。そこで、本発明は膜強度が良好で、室温でのイオン伝導度が高い高分子固体電解質を提供することを目的とする。

【0006】

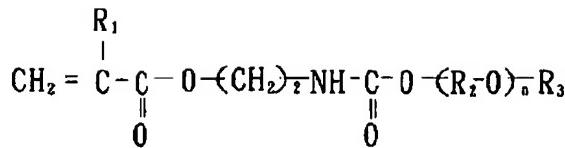
【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記問題点に鑑みて鋭意検討を行なった結果、オリゴオキシエチル基を側鎖に導入した樹型高分子において、特に側鎖にウレタン結合を導入することにより、膜強度が良好でイオン伝導度が高い高分子固体電解質が得られることを見出し、本発明に至った。

【0007】 本発明は、下記の一般式(I) :

【化2】

3

4



(式中、 R_1 は水素またはメチル基、 R_2 は $(\text{CH}_2)_2$ または $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 R_3 は炭素数が 1~10 の範囲のアルキル基または $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ または $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 n は 1 以上の整数を示す。) で表される N-メタクリロイルオキシエチル-オリゴオキシアルキルカルバメートまたはアクリロイルオキシエチル-オリゴオキシアルキルカルバメートまたはビス (N-メタクリロイルオキシエチルカルバミルまたは N-アクリロイルオキシエチルカルバミル) - オリゴオキシアルキレンを重合してなる固体溶媒と無機塩とを含む高分子固体電解質にある。また、本発明は固体溶媒が一般式 (I) の R_1 、 R_2 、 R_3 および n のいずれかが異なる 2 種以上の化合物の共重合体である前記高分子固体電解質、特に固体溶媒が、一般式 (I) の R_3 が炭素数 1~10 の範囲のアルキル基である化合物と同じく R_3 が $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ または $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ である化合物との共重合体であることを特徴とする前記高分子固体電解質および無機塩がアルカリ金属塩である前記高分子固体電解質、および有機溶媒を含む前記高分子固体電解質がある。

【0008】以下に本発明を詳細に説明する。上記一般式 (I) で表される、N-メタクリロイルまたはアクリロイルオキシエチル-オリゴオキシアルキルカルバメート (以下、AOAC と略す) は、メタクリロイルまたはアクリロイルオキシエチレンイソシアート (以下、AOI と略す) とモノアルキルオリゴアルキレングリコールとを加熱反応させることにより容易に合成される。ビス (N-メタクリロイルまたは N-アクリロイルオキシエチルカルバミル) - オリゴオキシアルキレン (以下、BCOA と略す) は、AOI とオリゴアルキレングリコールとを 2:1 のモル比で加熱反応させることにより容易に合成される。

【0009】AOI とモノアルキルオリゴアルキレングリコールまたはオリゴアルキレングリコールとの反応は、AOI のイソシアート基とモノアルキルオリゴアルキレングリコールまたはオリゴアルキレングリコールのヒドロキシル基とが縮合反応を起こし、AOAC または BCOA を生成する。

【0010】この場合のイソシアート基とヒドロキシル基の反応性は高く、溶媒中もしくは無溶媒中で混合することによって容易に反応する。イソシアート基はアミンやヒドロキシル基、チオール等のような活性水素との反応性が高いため、用いる溶媒としてはテトラヒドロ

フラン (以下、THF と略す) やジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類が好ましく、水分をできるだけ除去した状態で反応させる。なお、反応性を高めるために触媒を併用することもでき、例えばジブチルチジラウレート等のすず系触媒や、ジエチレントリアミン等のアミン系触媒が挙げられる。

【0011】本発明の高分子固体電解質は、前記AOAC および/またはBCOA の重合体を固体溶媒として用いる。

【0012】重合は、AOAC または BCOA のメタクリロイル基もしくはアクリロイル基の重合性を利用した一般的な方法を採用することができる。すなわち、特定の触媒を利用してラジカル、カチオン、アニオン重合を行なうことができる。また、加熱や光による重合も可能である。重合体を本発明のような固体電解質の固体溶媒として用いる場合には特にこのような加熱や光による重合が有用である。すなわち、AOAC または BCOA またはこれらの混合物をアルカリ金属塩のような塩と混合、キャスト後に重合が可能となり、応用面での加工性の範囲が広がる。キャスト後に高温加熱する場合は、AOAC または BCOA のオリゴオキシアルキレン基の種類によって異なるが、通常は 0℃ から 200℃ の範囲で充分である。光重合の場合も AOAC または BCOA のオリゴオキシアルキレン基の種類によって異なるが、例えば数mW 以上の紫外光で重合させることができる。

【0013】本発明において、固体溶媒に用いる前記重合体の分子量は 1000 以上、100 万以下が好ましく、5000 以上、5 万以下が特に好ましい。重合体の分子量は高い方が加工後の膜強度等、膜特性が良好となるが、あまり高すぎるとキャリアーイオン移動に重要な熱運動が起こりにくくなり、イオン伝導性が低くなる。また溶剤にも溶けにくくなり、加工面で不利になる。また、分子量が低いと、成膜性、膜強度等が悪化し、応用面で不利になる。

【0014】重合体の側鎖となるオリゴオキシアルキレン鎖のオキシアルキレン鎖数 n は 1~100 の範囲が好ましく、5~50 が特に好ましい。オキシアルキレン鎖のエーテル酸素がキャリアーイオンの移動を担っていると考えられるため、 n が小さいと重合体中のエーテル酸素が少なくなり好ましくない。また、大きすぎると側鎖の熱運動性が弱まり、キャリアーイオンが移動しにくくなる。

【0015】また、異なる 2 種以上のAOAC および/

またはBCOAの共重合体は、側鎖の構造がランダムに配置されている。このような共重合体は構造が乱れたものとなるため、結晶性が低下し熱運動性が高まることによりイオン伝導度は向上する。

【0016】本発明で用いられるBCOAはウレタン結合を有し、かつ2官能性であるため架橋剤となる。特にAOACとBCOAとの共重合体を固体溶媒としたときは、BCOAが架橋剤として働き、高分子電解質が二次元的に広がった構造となるため、膜強度が良好となる。

【0017】固体溶媒である重合体と無機塩との複合については、AOACまたはBCOA重合体の側鎖のエーテル酸素原子4~100個に対し、無機塩1分子を加える。無機塩が、エーテル酸素原子4個に対して1分子より多い場合、イオンが移動しにくくなり、一方、酸素原子100個に対して1分子より少い場合、イオン数そのものが少ないためイオン伝導度は小さくなるため、好みたくない。

【0018】複合方法の一例としてはまず、AOAC重合体を揮発性の有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、1, 2-ジメトキシエタン、THF、ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、アニソール、ニトロメタン等に溶かすか、あるいは膨潤させる。これに、側鎖のエーテル酸素原子4~100個当たりに1分子相当量の無機塩を同種溶媒に溶解させたものを加える。その後、数時間攪拌もしくは振動させた後、揮発性溶媒を風乾または減圧乾燥し、その残留物が複合化した高分子固体電解質となる。

【0019】また、前述したようにAOACおよび/またはBCOAをモノマー状態で無機塩と混合、キャスト後に重合する複合方法が自立複合膜、特に薄膜を調製する場合に有用である。まず重合体での複合時に用いたと同様の有機溶媒にAOACを溶解し、これに、側鎖のエーテル酸素原子4~100個当たりに1分子量の無機塩を同種溶媒に溶解させたものを加える。数時間攪拌もしくは振動させ、AOACと無機塩を充分に混合させた後、この溶液をスピンドル等の方法で基板上に成膜する。有機溶媒を室温で風乾後、前述したような熱または光による重合を行なうことにより自立複合薄膜が容易に得られる。

【0020】複合に用いる無機塩の種類は特に限定されるものではなく、電池や各種電子デバイスとしていたいイオンを含んだ塩を用いれば良い。但し、固体溶媒中での解離定数が大きい方がイオン伝導性は大きく、 $(CH_3)_4NBF_4$ 等の4級アンモニウム塩、 $AgClO_4$ 等の重金属塩、またはアルカリ金属塩等が推奨される。

【0021】特に、アルカリ金属塩は高分子固体電解質の大きな用途であるアルカリ金属電池（例えばリチウム二次電池）に必要であり、応用範囲も広い。アルカリ金属塩の種類としては特に限定されるものではないが、例

えば $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiSCN$ 、 $LiAsF_6$ 、 $NaClO_4$ 、 NaI 、 $NaBF_4$ 、 $NaAsF_6$ 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等を挙げることができる。

【0022】本発明の高分子固体電解質は、有機溶媒を添加することができ、その溶媒が可塑剤として働き、イオン伝導度がさらに改善される。添加する有機溶媒としては、AOACまたはBCOA重合体またはAOAC/BCOA共重合体と相溶性が良好で、誘電率が大きく、沸点が70°C以上で、電気化学的安定範囲が広いものが適している。そのような溶媒としては、例えばジグライム、トリグライム、テトラグライム等のエーテル類、エチレンカーポネート、プロピレンカーポネート、ジエチルカーポネート等のカーポネート類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルビロリド等が挙げられる。なお、この中でアルカリ金属電池への応用を考えた場合には、エーテル類及びカーポネート類が電気化学的安定範囲が広く好ましい。

【0023】有機溶媒の添加量はAOAC重合体の重量の10倍以下が好ましい。添加量が多いほど高分子固体電解質のイオン伝導度は高くなるが、多すぎると材料の機械的強度が低下する。

【0024】【作用】本発明の高分子固体電解質において、キャリアーイオンの移動を担う主な構造は、通常の高分子固体電解質同様オリゴオキシアルキレン側鎖であると考えられるが、その側鎖と主鎖との結合部分に柔軟性を増す効果のあるウレタン結合を形成したことにより、オリゴオキシアルキレン側鎖の熱運動性が大きくなり、この結果イオン伝導度の向上が達成された。さらに、このウレタン結合により分子同志の相互作用が高まり成膜性も改善された。特に、ウレタン結合を有する2官能性の架橋剤を固体溶媒として加えた場合は、高分子固体電解質が二次元的に広がった構造となるためイオン伝導度を改善するための有機溶媒が加えられた状態においても優れた膜質を有する。

【0025】【実施例】以下に、本願発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何ら制限されるものでないことは言うまでもない。

【0026】実施例1
 <N-アクリロイルオキシエチル-オリゴオキシエチルカルバメート(AOEC(350)の合成>アクリロイルオキシエチレンイソシアネート（以下、AOIと略す）を14.1g(0.1mol)と、モノメチルオリゴエチレングリコール（平均分子量350）35g(0.1mol)とを空素雰囲気中で、よく摺製したT

HF 100 ml に溶解した後、0. 66 g のジブチルチジラウレートを添加した。その後、50°Cで約3時間反応させることにより、無色の粘稠液体としてAOEC (350) を得た。その¹ H-NMR、IRおよび元素分析の結果から、AOIとモノメチルオリゴエチレングリコールは1:1で反応しており、さらに、AOIのイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることがわかった。

【0027】<AOEC (350) 系高分子固体電解質の作製と評価>上記の方法で得られたAOEC (350) 1.46 g を、THF 10 cc 中に溶解させ、Li CF₃ SO₃ 0.14 g を加えてよく混合した。次いで、THF を室温、減圧下で除去し、AOEC (350) / Li CF₃ SO₃ 混合物を粘稠液体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板上に塗布後、100°Cで1時間加熱したところ、AOEC (350) 重合体/Li CF₃ SO₃ 複合体が約200 μmの透明なフィルムとして得られた。この高分子固体電解質フィルムの25°Cでのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、2×10⁻⁴ S/cmであった。

【0028】実施例2

<ビス(N-アクリロイルオキシエチルカルバミル)-オリゴオキシエチレン(BCOE (400))の合成> AOIを28.2 g (0.2 mol) と、オリゴエチレングリコール(平均分子量400) 40 g (0.1 mol) とを空素雰囲気中で、よく精製したTHF 100 ml に溶解した後、0.66 g のジブチルチジラウレートを添加した。その後、50°Cで約3時間反応させることにより、無色の粘稠液体としてBCOE (400) を得た。その¹ H-NMR、IRおよび元素分析の結果から、AOIとモノメチルオリゴエチレングリコールは2:1で反応しており、さらに、AOIのイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることがわかった。

【0029】<AOEC (350) / BCOE (400) 共重合体高分子固体電解質の作製と評価>実施例1で合成したAOEC (350) 1.46 g と上記の方法で得られたBCOE (400) 0.4 g とを、THF 20 cc に溶解させ、Li CF₃ SO₃ 0.14 g を加えてよく混合した。次いで、THF を室温、減圧下で除去し、AOEC (350) / BCOE (400) / Li CF₃ SO₃ 混合物を粘稠液体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板上に塗布後、100°Cで1時間加熱したところ、AOEC (350) / BCOE (400) 共重合体/Li CF₃ SO₃ 複合体が約100 μmの透明なフィルムとして得られた。この高分子固体電解質フィルムの25°Cでのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、2×10⁻⁵ S/cmであった。

【0030】実施例3

実施例1で用いたLi CF₃ SO₃ に代えて、Na CF₃ SO₃ を0.15 g 用いた以外は実施例1と同様の方法で高分子固体電解質を作製した。この高分子固体電解質の25°Cでのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、2×10⁻⁴ S/cmであった。

【0031】実施例4

実施例1で用いたLi CF₃ SO₃ に代えて、Li I を0.11 g 用いた以外は実施例1と同様の方法で固体電解質を作製した。この高分子固体電解質の25°Cでのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、3×10⁻⁴ S/cmであった。

【0032】実施例5

<N-メタクリロイルオキシエチル-オリゴオキシエチルカルバメート(MOEC (550))の合成>メタクリロイルオキシエチレンイソシアナート(以下、MOIと略す) 15.5 g とモノメチルオリゴエチレングリコール(平均分子量550) 55 g (0.1 mol) とを窒素雰囲気中で、よく精製したTHF 100 ml に溶解した後、0.66 g のジブチルチジラウレートを添加した。その後、50°Cで約3時間反応させることにより、無色の粘稠液体としてMOEC (550) を得た。その¹ H-NMR、IRおよび元素分析の結果から、MOIとモノメチルオリゴエチレングリコールは1:1で反応しており、さらに、MOIのイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることがわかった。

【0033】<MOEC (550) 系の高分子固体電解質の作製と評価>上記の方法で得られたMOEC (550) 2.09 g をTHF 10 cc に溶解させ、Li CF₃ SO₃ 0.14 g を加えてよく混合した。次いで、THF を室温、減圧下で除去し、MOEC (550) / Li CF₃ SO₃ 混合物を粘稠液体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板上に塗布後、100°Cで1時間加熱したところ、MOEC (550) 重合体/Li CF₃ SO₃ 複合体が約200 μmの透明なフィルムとして得られた。この高分子固体電解質フィルムの25°Cでのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、8×10⁻⁶ S/cmであった。

【0034】実施例6

<ビス(N-アクリロイルオキシエチルカルバミル)-オリゴオキシエチレン(BCOE (600))の合成> AOI 28.2 g (0.2 mol) と、オリゴエチレングリコール(平均分子量600) 60 g (0.1 mol) とを空素雰囲気中で、よく精製したTHF 100 ml に溶解した後、0.66 g のジブチルチジラウレートを添加した。その後、50°Cで約3時間反応させることにより、無色のゲル状固体としてBCOE (600) を得た。その¹ H-NMR、IRおよび元素分析の結果から、AOIとオリゴエチレングリコールは2:1で反応しており、さらに、AOIのイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることがわかった。

【0035】<MOEC(550)/BCOE(600)共重合系高分子固体電解質の作製と評価>実施例5で合成したMOEC(550)2.1gと上記の方法で得られたBCOE(600)0.51gとをTHF20ccに溶解させ、LiCF₃SO₃0.14gを加えてよく混合した。次いで、THFを室温、減圧下で除去し、MOEC(550)/BCOE(600)/LiCF₃SO₃混合物を粘稠液体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板上に塗布後、100℃で1時間加熱したところ、MOEC(550)/BCOE(600)共重合体/LiCF₃SO₃複合体が約10μmの透明なフィルムとして得られた。この高分子固体電解質フィルムの25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

【0036】実施例7

<N-アクリロイルオキシエチル-オリゴオキシエチカルバメート(AOEC(164))の合成>AOIを14.1g(0.1mol)と、モノメチルトリエチレングリコール(平均分子量164)16g(0.1mol)とを空素雰囲気中で、よく精製したTHF100mlに溶解した後、0.66gのジブチルチジラウレートを添加した。その後、50℃で約3時間反応させることにより、淡黄色の粘稠液体としてAOEC(164)を得た。その¹H-NMR、IRおよび元素分析の結果から、AOIとモノメチルオリゴエチレングリコールは1:1で反応しており、さらに、AOIのイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることがわかった。

【0037】<AOEC(164)/BCOE(400)共重合系高分子固体電解質の作製と評価>上記の方法で得られたAOEC(164)0.95gと実施例2で合成したBCOE(400)0.40gとをTHF20ccに溶解させ、LiCF₃SO₃0.14gを加えてよく混合した。次いで、THFを室温、減圧下で除去し、AOEC(164)/BCOE(400)/LiCF₃SO₃混合物を粘稠液体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板上に塗布後、100℃で1時間加熱したところ、AOEC(164)/BCOE(400)共重合体/LiCF₃SO₃複合体が約10μmの透明なフィルムとして得られた。この高分子固体電解質フィルムの25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

【0038】実施例8

実施例7で用いたLiCF₃SO₃に代えて、NaCl₃SO₃0.13gを用いた以外は実施例7と同様の方法で、高分子固体電解質を作製した。この高分子固体電解質の25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、 $6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

【0039】実施例9

実施例7で用いたLiCF₃SO₃に代えて、AgI0.30gを用いた以外は実施例7と同様の方法で、高分子固体電解質を約100gの透明な自立フィルム作製した。この高分子固体電解質の25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、 $8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

【0040】実施例10

<N-アクリロイルオキシエチル-オリゴオキシエチカルバメート(AOPC(440))の合成>AOIを14.1g(0.1mol)と、モノメチルトリプロピレングリコール(平均分子量440)44g(0.1mol)とを空素雰囲気中で、よく精製したTHF100mlに溶解した後、0.66gのジブチルチジラウレートを添加した。その後、50℃で約3時間反応させることにより、淡黄色の粘稠液体としてAOPC(440)を得た。その¹H-NMR、IRおよび元素分析の結果から、AOIとモノメチルオリゴプロピレングリコールは1:1で反応しており、さらに、AOIのイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることがわかった。

【0041】<AOPC(440)/BCOE(400)共重合系高分子固体電解質の作製と評価>上記の方法で得られたAOPC(440)1.84gと実施例2で合成したBCOE(400)0.40gとをTHF20ccに溶解させ、LiCF₃SO₃0.14gを加えてよく混合した。次いで、THFを室温、減圧下で除去し、AOPC(440)/BCOE(400)/LiCF₃SO₃混合物を粘稠液体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板上に塗布後、100℃で1時間加熱したところ、AOPC(440)/BCOE(400)共重合体/LiCF₃SO₃複合体が約10μmの透明なフィルムとして得られた。この高分子固体電解質フィルムの25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、 $3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

【0042】実施例11

実施例10で用いたLiCF₃SO₃に代えて、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート(TBA-B)を0.30g用いた以外は実施例10と同様の方法で、高分子固体電解質を厚さ約100μmの透明な自立フィルムとして得た。この高分子固体電解質の25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、 $9 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

【0043】実施例12

実施例7で合成したAOEC(164)0.48gと、実施例5で合成したMOEC(550)2.05gと、実施例2で合成したBCOE(400)0.40gとをTHF10ccに溶解させ、LiCF₃SO₃0.17gを加えてよく混合した。次いで、THFを室温、減圧

11

下で除去し、AOEC(164)／MOEC(550)／BCOE(400)／LiCF₃SO₃混合物を高粘稠半固体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板上に塗布後、100℃で1時間加熱したところ、AOEC(164)／MOEC(550)／BCOE(400)共重合体／LiCF₃SO₃複合体が厚さ約150μmの透明な自立フィルムとして得られた。この高分子固体電解質フィルムの25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

【0044】実施例13

実施例1で合成したAOEC(350)1.46gと実施例2で合成したBCOE(400)0.40gとプロピレンカーボネート(以下、PCと略す)1.5gおよび、LiCF₃SO₃0.28gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、AOEC(350)／BCOE(400)／PC/LiCF₃SO₃混合物を粘稠液体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板上に塗布後、100℃で1時間加熱したところ、AOEC(350)／BCOE(400)共重合体／PC/LiCF₃SO₃複合体が厚さ約300μmの透明な自立フィルムとして得られた。この高分子固体電解質フィルムの25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、 $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、PCを添加しない場合に比べて特に優れた結果が得られた。

【0045】実施例14

実施例13で用いたプロピレンカーボネートの代りに、テトラグライム(以下TGと略す)を用いた以外は、実施例13と同様の方法でAOEC(350)／BCOE(400)共重合体／TG/LiCF₃SO₃複合体を厚さ約350μmの透明な自立フィルムとして得た。この高分子固体電解質フィルムの25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、 $7 \times 10^{-4} \text{ S}/$

12

cmであり、TGを添加しない場合に比べて優れた結果が得られた。

【0046】実施例15

実施例13で用いたプロピレンカーボネートの代りに、ジエチルカーボネート(以下DECと略す)を用いた以外は、実施例13と同様の方法でAOEC(350)／BCOE(400)共重合体／DEC/LiCF₃SO₃複合体を厚さ約250μmの透明な自立フィルムとして得た。この高分子固体電解質フィルムの25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定した結果、 $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、DECを添加しない場合に比べて優れた結果が得られた。

【0047】実施例16

実施例1で作製した高分子固体電解質フィルムのイオン伝導度の温度変化をインピーダンス法にて測定した結果を、図1に示した。図1において縦軸はイオン伝導度(σ)を対数で示し、横軸は温度を $1000/\text{絶対温度}$ で示したアレニウスプロットであり、その傾きはAOEC(350)重合体／LiCF₃SO₃系固体電解質中のイオン移動の活性化エネルギーを表している。この結果から本発明の高分子固体電解質は高温、低温でも良好なイオン伝導性を示すことが確認された。

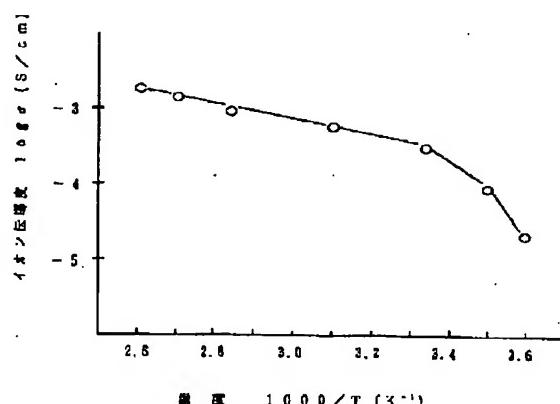
【0048】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は、ウレタン結合により結合したオリゴオキシアルキル基を側鎖に有した固体溶媒と各種無機塩との複合体から構成されており、膜強度が良好な薄膜フィルムとして得られやすく、また室温下においても高イオン伝導性を有する。特に、ウレタン結合を有する2官能性の架橋剤を添加した場合は、さらに膜強度が良好となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例16の結果を示したグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 野口 純
東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工
株式会社総合技術研究所内